

DERWENT-ACC-NO: 1999-366934

DERWENT-WEEK: 200037

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Production of ceramic laminates used in parts for gas turbines and automobile engines - by heating and oxidising primary layer of silicon carbide laminated to silica secondary layer contacting rare earth silicate tertiary layer

PATENT-ASSIGNEE: TOSHIBA KK[TOKE]

PRIORITY-DATA: 1997JP-0305979 (November 7, 1997)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 3062139 B2	July 10, 2000	N/A	007	C04B 037/00
JP 11139883 A	May 25, 1999	N/A	007	C04B 037/00

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 3062139B2	N/A	1997JP-0305979	November 7, 1997
JP 3062139B2	Previous Publ.	JP 11139883	N/A
JP 11139883A	N/A	1997JP-0305979	November 7, 1997

INT-CL_(IPC): B32B018/00; C04B037/00 ; C04B041/89

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 11139883A

BASIC-ABSTRACT: (1) Production of the ceramic laminate comprises: (a) laminating a primary layer (A) contg. SiC with a secondary layer (B) contg. silicon oxide that is able to combine chemically with the primary layer; (b) contacting the secondary layer with a tertiary layer (C) contg. (rare earth)-(silicate) compound of formula RE₂SiO₅ (where RE is a rare earth element selected from Y, Yb, Er, and Dy); and (c) consolidating the layers by heating. (2) The surface of (A) in (1) is oxidized to form a composite layer of (A) and (B) then (c) is contacted with the silicon oxide layer of the composite layer and they are consolidated by heating them.

USE - Used as the parts of gas-turbines or automobile's engines.

ADVANTAGE - The ceramic laminates have high strength and oxidation resistance at high temp..

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS:

PRODUCE CERAMIC LAMINATE PART GAS TURBINE AUTOMOBILE ENGINE HEAT
OXIDATION
PRIMARY LAYER SILICON CARBIDE LAMINATE SILICA SECONDARY LAYER
CONTACT RARE
EARTH SILICATE TERTIARY LAYER

DERWENT-CLASS: L02 P73

CPI-CODES: L02-J02C;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 1247S; 1694P

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1999-108209

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-139883

(43)公開日 平成11年(1999)5月25日

(51)Int.Cl.⁶

C 0 4 B 37/00
41/89

識別記号

F I

C 0 4 B 37/00
41/89

Z
K

審査請求 有 請求項の数4 O L (全 7 頁)

(21)出願番号

特願平9-305979

(22)出願日

平成9年(1997)11月7日

(71)出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72)発明者 水谷 敏昭

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1 株式会
社東芝研究開発センター内

(72)発明者 深澤 孝幸

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1 株式会
社東芝研究開発センター内

(72)発明者 五戸 康広

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1 株式会
社東芝研究開発センター内

(74)代理人 弁理士 三好 秀和 (外3名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 積層セラミックスの製造方法

(57)【要約】

【課題】 高温での機械的特性及び耐酸化性に優れ、高
温で長時間使用可能な構造部材用材料を提供する。

【解決手段】 炭化珪素を含有する第1層上に、第1層
に対して化学結合性を有する酸化珪素を含有する第2層
を形成し、一般式: $RE_2 SiO_5$ (但し、式中のRE
は、Y, Yb, Er 及び Dy からなる群より選ばれる希
土類元素を示す) で表される希土類珪酸化合物を含有す
る第3層を第2層に接触させて加熱することによって第
1層と第3層とを一体化する。第2層は、第1層を酸化
性雰囲気中で1350~1700°Cに1~500時間加
熱して表面を酸化することにより形成可能である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭化珪素を含有する第1層上に、該第1層に対して化学結合性を有する酸化珪素を含有する第2層を形成する工程と、一般式： RE_2SiO_5 （但し、式中のREは、Y, Yb, Er及びDyからなる群より選ばれる希土類元素を示す）で表される希土類珪酸化合物を含有する第3層を該第2層に接触させて加熱することによって該第1層と該第3層とを一体化する工程とを有することを特徴とする積層セラミックスの製造方法。

【請求項2】 炭化珪素を含有する第1層の表面を酸化して酸化珪素を含有する第2層と該第1層との複層体を形成する工程と、一般式： RE_2SiO_5 （但し、式中のREは、Y, Yb, Er及びDyからなる群より選ばれる希土類元素を示す）で表される希土類珪酸化合物を含有する第3層を該複層体の該酸化珪素層に接触させて加熱することによって該第1層と該第3層とを一体化する工程とを有することを特徴とする積層セラミックスの製造方法。

【請求項3】 炭化珪素を含有する第1層を酸化性雰囲気中で加熱して該第1層の表面を酸化することにより該第1層と酸化珪素を含有する第2層とを有する複層体を形成する工程と、一般式： RE_2SiO_5 （但し、式中のREは、Y, Yb, Er及びDyからなる群より選ばれる希土類元素を示す）で表される希土類珪酸化合物を含有する第3層を該複層体の該第2層に接触させて加熱することによって該第1層と該第3層とを一体化する工程とを有することを特徴とする積層セラミックスの製造方法。

【請求項4】 前記第1層は炭化珪素を含有する焼結体であり、該第1層の表面を酸化する加熱は1350～1700°Cの温度で1～500時間行われ、前記第1層と前記第3層とを一体化する加熱は、1400～1700°Cの温度で行われることを特徴とする請求項3記載の積層セラミックスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、強度等の機械的特性に優れ、高温下での耐酸化性、耐食性も備えた構造用材料に適した積層セラミックスの製造方法に関し、特に高温ガスタービン用部材又は自動車エンジン用部材あるいは超高速航空機用耐熱部材等を製造するための材料として好適な積層セラミックスの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 窒化珪素（SiN）、サイアロン（Si-Al-O-N）、炭化珪素（SiC）などの非酸化物セラミックスは、高温における耐熱性、耐熱衝撃性及び耐クリープ特性に優れ、このような優れた機械特性からガスタービン用部品などの構造部材への適用が期待されている。しかし、非酸化物セラミックスは、1500°C

前後もしくはそれ以上の温度になると、酸化の進行による劣化が問題となるため、高温での利用には支障が生じる。これに対し、酸化物セラミックスは耐熱性、耐酸化性に優れているが、高温における強度、韌性等の機械的特性が低い。従って、非酸化物セラミックスも酸化物セラミックスも、単独では耐熱性及び耐酸化性と高温下での使用に耐える機械特性との双方を満足させることができない。

【0003】

10 【発明が解決しようとする課題】 そこで、非酸化物セラミックスの表面に酸化物層を形成すれば、耐酸化性及び耐食性が改善され、高温での使用に耐える機械部品材料となることが期待される。

【0004】 しかし、一般的な酸化物セラミックスでは、非酸化物セラミックスより酸化物セラミックスの方が熱膨張率が大きく他の物性も異なるため、単純に積層して焼結したのでは、焼結-冷却過程で生じる残留応力（酸化物層側に生じる引っ張り応力）によって割れを生じる。従って、非酸化物セラミックスと酸化物セラミックスとの接合、一体化は難しい。又、特定の非酸化物セラミックスと酸化物セラミックスの組合せにおける接合、一体化が可能となつても、他の組合せにおいて同様の処方が使用可能なわけではない。従って、実用に適した満足な特性を有する積層セラミックスを開発するのは困難を極める。

20 【0005】 本発明は、この様な従来技術の課題を解決するためになされたもので、強度及び耐熱性に優れ、高温下での酸化及び腐食に充分耐え長時間使用可能な機械部品材料を簡易に提供することを目的とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するために、本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、炭化珪素を主成分とする非酸化物セラミックスと希土類元素珪酸化合物： RE_2SiO_5 （式中のREは、Y, Yb, Er及びDyからなる群より選ばれる希土類元素）の層とを、特定の状態にある酸化珪素層を用いて一体化できることを見いだし、本発明の積層セラミックス及びその製造方法を発明するに至った。

40 【0007】 本発明の積層セラミックスの製造方法は、炭化珪素を含有する第1層上に、該第1層に対して化学結合性を有する酸化珪素を含有する第2層を形成する工程と、一般式： RE_2SiO_5 （但し、式中のREは、Y, Yb, Er及びDyからなる群より選ばれる希土類元素を示す）で表される希土類珪酸化合物を含有する第3層を該第2層に接触させて加熱することによって該第1層と該第3層とを一体化する工程とを有する。

【0008】 又、本発明の積層セラミックスの製造方法は、炭化珪素を含有する第1層の表面を酸化して酸化珪素を含有する第2層と該第1層との複層体を形成する工

程と、一般式： RE_2SiO_5 （但し、式中のREは、Y, Yb, Er及びDyからなる群より選ばれる希土類元素を示す）で表される希土類珪酸化合物を含有する第3層を該複層体の該酸化珪素層に接触させて加熱することによって該第1層と該第3層とを一体化する工程とを有する。

【0009】更に、本発明の積層セラミックスの製造方法は、炭化珪素を含有する第1層を酸化性雰囲気中で加熱して該第1層の表面を酸化することにより該第1層と酸化珪素を含有する第2層とを有する複層体を形成する工程と、一般式： RE_2SiO_5 （但し、式中のREは、Y, Yb, Er及びDyからなる群より選ばれる希土類元素を示す）で表される希土類珪酸化合物を含有する第3層を該複層体の該第2層に接触させて加熱することによって該第1層と該第3層とを一体化する工程とを有する。

【0010】上記第1層は炭化珪素を含有する焼結体であり、該第1層の表面を酸化する加熱は1350～1700℃の温度で1～500時間行われ、前記第1層と前記第3層とを一体化する加熱は、1400～1700℃の温度で行われる。

【0011】

【発明の実施の形態】炭化珪素は、高温強度に優れるセラミックスであり、高温での耐酸化性、耐食性が改善されれば好適な機械部品材料となる。これは、耐酸化性、耐食性を有する酸化物系セラミックスで炭化珪素表面を被覆することにより実現され、このための酸化物として、複合酸化物である希土類元素の珪酸化合物（ RE_2SiO_5 又は $RE_2Si_2O_7$ 、式中のREは、Y, Yb, Er及びDyからなる群より選ばれる希土類元素を示す）が適していることを本発明者らは見出している。上記希土類元素の珪酸化合物（以下、本願においては希土類元素の珪酸化合物を単にシリケートと称する）は耐酸化性に優れ、熱膨張係数が炭化珪素に近く、熱膨張挙動が類似している。但し、炭化珪素とシリケートとは直接接触させて加熱しても接合されないため、本願出願人は特願平8-262342号において、炭化珪素とシリケートとの界面にアルミナを介在させて加熱処理することによって接合する方法を提案している。しかし、ガステーピング等の高温で長時間使用される部材を考えると、アルミナより酸素透過性の低い酸化珪素等の材料を接合材として用いることが望まれる。そこで、本願出願人は、特願平9-162900号において、炭化珪素層と希土類元素の珪酸化合物： $RE_2Si_2O_7$ （式中のREは、Y, Yb, Er及びDyからなる群より選ばれる希土類元素を示す。以下、この珪酸化合物を単にシリケートと称する）の層との間に酸化珪素（ SiO_2 ）層を介在させて加熱処理することによって炭化珪素層とシリケート層とを接合して積層セラミックスを得ることを提案している。この積層セラミックスは耐熱性及び温

度変化に対する安定性も優れた材料であるが、ジシリケートの緻密化が比較的難しいことを考慮して、本願出願人は更に、炭化珪素層と希土類元素の珪酸化合物： RE_2SiO_5 （式中のREは、Y, Yb, Er及びDyからなる群より選ばれる希土類元素を示す。以下、この珪酸化合物を単にモノシリケートと称する）の層とを接合した積層セラミックスの開発を試みた。

【0012】ところが、モノシリケートと炭化珪素との界面に酸化珪素粉末の層を介在させて加熱しても、酸化珪素が加熱中にモノシリケートに吸収されてしまって界面に残らず、モノシリケートと炭化珪素とは接合されない。ディッピング法、電気泳動法あるいはゾルーゲル法を用いて酸化珪素微粉末を炭化珪素に堆積させた場合であってもモノシリケートとの接合は形成されない。このような状況において、鋭意研究が重ねられた結果、酸化珪素がモノシリケートに吸収されるのは炭化珪素と酸化珪素との接合が微弱であるためで、炭化珪素との接合が強固な酸化珪素層を用いた場合には炭化珪素とモノシリケートとを一体化できることが判明し、本発明に係る積層セラミックの製造方法を提案するに至った。

【0013】即ち、本発明は、原子分子水準で炭化珪素基材と強固に接合している酸化珪素層を介在させて炭化珪素基材とモノシリケート層とを加熱焼結して接合するものであり、これにより加熱中における酸化珪素の消失が抑制されて好適に接合された積層セラミックスが製造される。

【0014】以下、本発明についてさらに詳細に説明する。

【0015】本発明において炭化珪素層とモノシリケート層との接合に用いられる酸化珪素は、加熱中にモノシリケート層に吸収され消失するのを防止するために、炭化珪素層と強固な接合状態にある酸化珪素層が用いられる。この強固な接合状態にある酸化珪素層を厳格に規定するのは容易ではないが、本発明者は、炭化珪素層に対して化学結合性を有する酸化珪素層が適切な規定と考えており、「化学結合性を有する層」とは、化学結合によって接合された層又は化学吸着（化学的結合力の作用による吸着）による接合状態あるいはこれと同等の状態にある層を意味する。

【0016】本発明における「炭化珪素層に対して化学結合性を有する酸化珪素層」の具体例としては、例えば、炭化珪素基材を酸化性雰囲気中で加熱して表面を酸化することにより形成される酸化珪素層や、炭化珪素層上に酸化珪素粉末を積層して予備焼結した酸化珪素層を挙げることができる。あるいは、炭化珪素基材の表面を予め清浄化処理した後にCVD製膜法により形成した酸化珪素層も用いることができる。炭化珪素基材を酸化性雰囲気中で加熱すると、酸素が表面から炭化珪素焼結体に浸入して炭素との置換が進行することによって酸化珪素が生成し、酸化珪素の層が形成された複層体が得られ

る。この結果、複層体は酸化珪素層と炭化珪素との間に共有結合又はイオン結合が存在する状態となり、両層は強固に接合される。他方、炭化珪素上に酸化珪素粉末を積層して予備焼結した場合、酸化珪素粉末が溶融して炭化珪素に融着し、冷却によって炭化珪素と強固に接合した緻密な酸化珪素層が形成される。又、CVD製膜法によって形成した酸化珪素層は、原子分子水準で酸化珪素分子が密着堆積し、炭化珪素に強固に接合する。このようにして炭化珪素上に設けられた酸化珪素層にモノシリケート層を形成して加熱焼結すると、酸化珪素がモノシリケート層が消失せずに接着剤のように働き炭化珪素とモノシリケート層とが良好に接合される。

【0017】炭化珪素とモノシリケートとの接合は、炭化珪素層とモノシリケート層との間に酸化珪素薄層を介在させて加熱することにより達成されるが、炭化珪素の焼結温度は2000°C前後で、シリケートや酸化珪素の焼結温度よりかなり高いため、接合する炭化珪素基材は、炭化珪素を含有する粉末を成形し予め焼結した焼結体であることが好ましい。

【0018】又、炭化珪素基材の表面酸化によって酸化珪素層を形成する場合は、酸化性環境で基材の劣化等が進行し易いことなどを考慮して、炭化珪素粉末を成形し焼結して得られる緻密な炭化珪素焼結体を炭化珪素基材として用い、これに酸化珪素層を形成するのが好ましい。用いる炭化珪素焼結体は、純粋な炭化珪素である必要はなく、不純物が混入していてもよく、又、焼結助剤等の添加剤を用いて調製した焼結体も使用できる。又、反応焼結法によって作製した炭化珪素焼結体のように内部に未反応の珪素が残留するものであってもよい。あるいは、繊維強化材のような複合材であってもよい。生成する酸化珪素層の性状は、酸化条件、炭化珪素焼結体に含まれる助剤の種類や添加量等によって変化し、クリストバライト相やアモルファス相等の酸化珪素層が形成される。純粋な炭化珪素を加熱酸化すると、結晶性クリストバライト相の酸化珪素層が生じ、ホウ素等の少量の不純物等が存在すると、それらを含んだアモルファス相の酸化珪素層が形成され易い。いずれの相の酸化珪素層であっても良好に炭化珪素とモノシリケートとを接合することができる。

【0019】上述のような炭化珪素焼結体を酸化性雰囲気中で加熱することにより表面が酸化される。加熱温度が高くなると酸化速度が上昇するが、表面酸化処理を行う温度がクリストバライト相の酸化珪素の融点(1713°C)を越えると発泡等により良好な層が形成されず、又、急激な腐食による劣化が進行する。この様なことを考慮すると、加熱温度は約1350~1700°Cの範囲が好ましい。酸化時間が長くなれば形成される酸化珪素層の厚さが厚くなり、詳細には、生成する酸化珪素層の厚さは加熱時間の1/2乗に比例する。炭化珪素層とモノシリケート層とを良好に接合するためには、形成する

酸化珪素層の厚さは1μm以上、好ましくは約2μm以上に調整するのがよい。厚い酸化珪素層を形成するには高温且つ長時間での表面酸化処理を必要とするので、必要以上に厚い層を形成するのは経済的でない。又、得られる積層セラミックスの特性の点でも好ましくないので、約100μm以下とするのが好適である。上述した加熱温度で1~500時間程度加熱することにより、上述のような好適な厚さの酸化珪素層を得ることができる。酸化処理温度が低く且つ処理時間が短いと、形成される酸化珪素層が充分な厚さに至らず、後のモノシリケート層との加熱処理で得られる積層セラミックスにおいてセラミックス内部及び接合界面で亀裂が生じる。尚、炭化珪素焼結体の内部に未反応の珪素が残留する場合には、珪素の融点(1400°C)未満の加熱温度で表面酸化処理を行わなければならず、所望の厚さの酸化珪素層を得るために500時間程度の長時間の加熱が必要となる。表面酸化処理を行う酸化性雰囲気は、純酸素雰囲気でも大気のような酸素を少量含有する雰囲気であってもよい。

【0020】上述のように酸化珪素層を形成した炭化珪素基材は、酸化珪素層とモノシリケート層とが接觸するように重ねて加熱することによってこれらは焼結され、酸化珪素が接着剤のように作用して、本発明の炭化珪素基材とモノシリケート層とが接合された積層セラミックスが得られる。

【0021】接合するモノシリケート層として、モノシリケート粉末を加圧圧縮により適切な形状に成形した圧粉体、又は、希土類酸化物: RE₂O₃ (但し、式中のREは、Y, Yb, Er及びDyからなる群より選ばれる希土類元素を示す) の粉末と酸化珪素粉末とが1:1の混合比(モル比)となるように調合したモノシリケート組成の混合粉末の圧粉体を用いることができ、このような圧粉体を炭化珪素基材の酸化珪素層上に重ねて加熱する。希土類酸化物と酸化珪素との混合圧粉体をモノシリケートの焼結温度に加熱すると、モノシリケートが生成すると同時に焼結が進行するので、結果的にモノシリケート圧粉体を用いた場合と同じである。あるいは、電気泳動等の手法を用いてモノシリケート粉末を炭化珪素基材の酸化珪素層上に堆積させることにより酸化珪素層上にモノシリケート層を積層してもよい。炭化珪素焼結体は導電性を有するので、炭化珪素焼結体を負極としてモノシリケート懸濁液中に浸漬して直流電圧を印加すると、電気泳動効果によりモノシリケート粒子が炭化珪素焼結体表面の酸化珪素層上に引き付けられ、モノシリケート層が形成される。電気泳動法によるモノシリケート層の形成は、厚さ数百μm程度の薄層を形成するのに適しており、印加する電圧や印加時間の調節によって形成する酸化珪素層の厚さを容易に制御できる。又、接合界面が曲面の場合にも均一なモノシリケート層を形成する

ことができる。このことから、極めて有用である。

【0022】炭化珪素基材とモノシリケート層とを酸化珪素によって接合する加熱処理の温度は、約1400～1700°Cに設定するのが好ましい。加熱と同時に加圧するホットプレス焼結を行ってもよい。酸化珪素は、加熱によって、一部は炭化珪素及びモノシリケートと反応もしくは固溶し、炭化珪素層及びモノシリケート層に対して接着剤のように作用して両層を接合する。

【0023】上述の方法によって得られる積層セラミックスは、モノシリケート層によって炭化珪素層の酸化による劣化が防止され、高温での機械的特性と耐酸化性を兼ね備えた構造材料となる。又、モノシリケートは緻密な層を形成し易いので、モノシリケート層によって、強度の低下が抑えられ酸化に対してより高い耐性をもった積層セラミックスとなる。

【0024】接合された積層セラミックスは、熱膨張係数の違いによる残留応力の発生が少ない安定した積層体であるが、急激な温度変化による亀裂の発生等を防止するために、加熱後の冷却は穏やかに行うのが好ましい。

【0025】本発明においては、焼結助剤、潤滑剤等の通常用いられるような添加物を一般的な手法に従って使用することが可能であり、炭化珪素及びジシリケートを各々主成分とする2層を良好に接合することができる。

【0026】

【実施例】以下、実験例により、本発明をさらに詳細に説明する。

【0027】〔炭化珪素焼結体の製造〕炭化珪素粉末98重量部に、焼結助剤としてホウ素粉末1重量部及び炭素粉末1重量部を添加し、ボールミルで湿式混合した後乾燥して炭化珪素混合粉末を得た。この粉末をカーボンモールドに均一に充填し、1気圧のアルゴン雰囲気中で2000°Cに保持して、40MPaのプレス圧で60分間ホットプレス焼結を行って、寸法が30mm×40mm×5mmの炭化珪素焼結体を得た。これを研削研磨して30mm×40mm×3mmの炭化珪素片を得た。

【0028】〔酸化珪素層の形成〕アルミナ炉心管の水平型環状炉に酸素気流を100mm/分の速度で流通させ、この中に上述で得た炭化珪素片を配置して加熱することにより表面を酸化し、厚さが1～200μmの酸化珪素層を有する炭化珪素片を作製した。生成する酸化珪素層の厚さは加熱温度及び時間によって変化するので、加熱温度及び時間を調節して所望の厚さに形成した。尚、上述の操作においては、酸化珪素層の厚さは、1500°C×1時間の加熱処理で2μm、1550°C×3時間で20μm、1650°C×24時間で200μmとなつた。

【0029】〔モノシリケート層の調製〕各希土類元素*

*について、希土類酸化物粉末: RE₂O₃（式中のREは、Y, Yb, Er及びDyからなる群より選ばれる希土類元素を示す）と酸化珪素（SiO₂）粉末とを、混合比（モル比）が1:1となるようにボールミル中で混合した後乾燥して、シリケート層4種（Y₂SiO₅, Yb₂SiO₅, Er₂SiO₅, Dy₂SiO₅）を形成するための混合粉末を調製した。各々の混合粉末の一部は、アルゴン雰囲気中で1300～1500°Cで仮焼してモノシリケート化し、粒径1μm以下の微粉末となるように遊星ボールミルを用いて粉碎してモノシリケート粉末4種を得た。

【0030】上記混合粉末4種及びモノシリケート粉末4種の各々を金型に投入して、10MPaのプレス圧力でコールドプレスにより加圧成形して8種類の圧粉成形体を得た。これらを、以下の試料作製においてモノシリケート層として用いた。

【0031】〔試料作製〕表1に従って、試料1～20の各試料を下記の操作によって作製した。

【0032】（試料1～20）試料1～20の各々について、表1に示す厚さの酸化珪素層を有する炭化珪素焼結体をカーボンモールドに入れ、表1に示すモノシリケート組成の混合粉末による圧分成形体を酸化珪素層上に重ね、アルゴン雰囲気中で表1に記載する加熱温度に加熱しながら30MPaのプレス圧で1時間ホットプレス焼結した後、室温まで徐々に冷却して試料1～20の積層セラミックスを得た。

【0033】〔評価〕試料1～20の積層セラミックスの炭化珪素層、酸化珪素層及びシリケート層の状態について、目視及び顕微鏡による検査において以下のA～Dのいずれに該当するかによって評価を行った。評価の結果を表1に記載する

（A）炭化珪素層、酸化珪素層及びモノシリケート層が良好に接合され、顕微鏡での観察でも亀裂等の欠陥が見られない。

【0034】（B）顕微鏡での観察において炭化珪素層あるいはモノシリケート層の一部に微少な亀裂が認められるが、各層間が良好に接合され、完全に一体化した積層体である。

【0035】（C）酸化珪素層が消失し、炭化珪素層とモノシリケート層との接合界面で剥離した。

【0036】（D）酸化珪素層に亀裂が生じるか、あるいは、酸化珪素層の接合界面で剥離が生じ、一体化されずに分離した。

【0037】

【表1】

試料	モノシリケート	酸化珪素層 厚さ (μm)	加熱温度 (°C)	評価

9		10		
1	Y ₂ SiO ₅	1	1550	C
2	Y ₂ SiO ₅	20	1550	A
3	Y ₂ SiO ₅	100	1550	B
4	Y ₂ SiO ₅	200	1550	D
5	Y ₂ SiO ₅	20	1300	D
6	Y ₂ SiO ₅	20	1750	C
7	Yb ₂ SiO ₅	1	1500	C
8	Yb ₂ SiO ₅	20	1500	A
9	Yb ₂ SiO ₅	200	1500	D
10	Yb ₂ SiO ₅	20	1750	C
11	Er ₂ SiO ₅	1	1600	C
12	Er ₂ SiO ₅	20	1600	A
13	Er ₂ SiO ₅	100	1600	B
14	Er ₂ SiO ₅	200	1600	D
15	Er ₂ SiO ₅	20	1300	D
16	Er ₂ SiO ₅	20	1750	C
17	Dy ₂ SiO ₅	1	1550	C
18	Dy ₂ SiO ₅	20	1550	A
19	Dy ₂ SiO ₅	200	1550	D
20	Dy ₂ SiO ₅	20	1750	C

試料1～20の結果から、炭化珪素層とモノシリケート層との接合状態は、酸化珪素の量によって変化することが解る。試料1、7、11、17のように酸化珪素層の厚さが1μm以下であるとモノシリケート層への吸収により充分な接合作用を果たせず、試料4、9、14、19のように200μm以上であると、酸化珪素層の熱挙動に起因する剥離や亀裂が生じる。これらより、酸化珪素層が2～100μmの時に接合状態が良好になる。

【0038】又、試料6、10、16、20のように加熱温度が1750℃と高い場合には酸化珪素の発泡やモノシリケート層への吸収促進により残存酸化珪素層が減少し、充分に接合しない。加熱温度が1400～1700℃の範囲内であると良好な接合が形成される。

【0039】尚、希土類酸化物粉末と酸化珪素粉末との混合粉末を仮焼によりモノシリケート化した粉末の圧粉成形体をモノシリケート層として用いて試料1～20と同様の積層セラミックスを作製した場合においても、上述と同様の結果が得られた。

【0040】更に、試料2の積層セラミックスを用い、JIS-R1601に準じて大きさが4mm×3mm×40mmの曲げ試験片を作製した。この際、曲げ試験片の長手方向が積層セラミックスの接合界面と平行になるようにし、モノシリケート層の厚さが異なる複数種の試験片を準備した。そして、作製した曲げ試験片のシリケート層側に引っ張り応力が作用し破壊時の亀裂の進展方向が積層面に対して垂直になるように、1400℃のアルゴン雰囲気中で破壊応力を試験片に加えて4点曲げ試験を行った。この結果、モノシリケート層の厚さがある範囲内であれば、強度の低下は余り認められないことがわかつ*50

*た。

【0041】又、試料2、8、12、18について、1400℃の大気雰囲気中で100時間の耐酸化試験を行ったところ、組成的に構造的にも変化はなく、安定していた。更に、1500℃の大気雰囲気中での100時間の耐酸化試験においても安定していた。このように、炭化珪素層に強固に接合された酸化珪素層を介して炭化珪素層とモノシリケート層とを接合することによって、高温での機械特性及び耐酸化性に優れた材料を提供することが可能である。

【0042】(炭化珪素複合基材による積層セラミックス)アルミナ炉心管の水平型環状炉に酸素気流を100mm/分の速度で流通させ、この中に炭化珪素繊維で複合化した炭化珪素複合焼結体を配置して1400℃で300時間加熱して表面酸化し、厚さ20μmの酸化珪素膜を形成した。この後、試料1～20と同様に4種類のモノシリケート層の各々との接合処理を行って、得られた積層セラミックスを同様に1400℃での4点曲げ試験を行ったところ、試料1～20と同様に、モノシリケート層の厚さがある範囲内であれば、強度を余り低下させることなく耐酸化層を積層することが可能であることが解った。また、この積層セラミックスは複合繊維の効果により、衝撃力にも強く、高い破壊抵抗性を有するため、信頼性を必要とする構造用部材に最適である。

【0043】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、高温における強度及び耐酸化性に優れた積層セラミックスが得られ、その工業的価値は極めて大である。また、本発明によって得られる積層セラミックスは、その優れ

1 1

1 2

た耐熱性により、高温酸化性雰囲気中で使用される構造
部材用材料として適しており、高品質の機械部品等の供給が可能となる。

フロントページの続き

(72)発明者 加藤 雅礼
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1 株式会
社東芝研究開発センター内